

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2001 年 4 月 19 日 (19.04.2001)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 01/27199 A1

- (51) 国際特許分類⁷: C08L 33/04, 9/02, 15/00, C08C 19/00 100-0005 東京都千代田区丸の内二丁目6番1号 Tokyo (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP00/07161
- (22) 国際出願日: 2000 年 10 月 16 日 (16.10.2000) (72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 小辻寛幸 (KOT-SUJI, Hiroyuki) [JP/JP]. 塚田 亮 (TSUKADA, Akira) [JP/JP]; 〒210-9507 神奈川県川崎市川崎区夜光一丁目2番1号 日本ゼオン株式会社 総合開発センター内 Kanagawa (JP).
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願平 11/293268 1999 年 10 月 15 日 (15.10.1999) JP (74) 代理人: 和田靖郎 (WADA, Yasuro); 〒100-0005 東京都千代田区丸の内二丁目6番1号 日本ゼオン株式会社内 Tokyo (JP).
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日本ゼオン株式会社 (ZEON CORPORATION) [JP/JP]; 〒 (81) 指定国 (国内): US.

[続葉有]

(54) Title: RUBBER, CROSSLINKABLE RUBBER COMPOSITION, AND CROSSLINKED OBJECT

(54) 発明の名称: ゴム、架橋性ゴム組成物および架橋物

(57) Abstract: A highly saturated nitrile copolymer rubber which comprises 10 to 40 wt.% α , β - ethylenically unsaturated nitrile monomer units (a), 10 to 60 wt.% α , β - ethylenically unsaturated carboxylic ester monomer units (b), 0.01 to 56 wt.% conjugated diene monomer units (c), and 35 to 69.95 wt.% saturated conjugated diene monomer units (d), in which the total content of the monomer units (c) and the monomer units (d) is 20 to 70 wt.%, the monomer units (d) account for 70 wt.% or more of the sum of the monomer units (c) and the monomer units (d), and the difference between the extrapolated glass transition initiation temperature (Tig) and the extrapolated glass transition ending temperature (Teg) in differential scanning calorimetry is 10°C or lower. The rubber is compounded with a crosslinking agent to crosslink it. Thus, a crosslinked object excellent in cold resistance, oil resistance, and dynamic properties is obtained.

(57) 要約:

α , β - エチレン性不飽和ニトリル系単量体単位 (a) 10~40 重量%、 α , β - エチレン性不飽和カルボン酸エステル系単量体単位 (b) 10~60 重量%、共役ジエン系単量体単位 (c) 0.01~56 重量%、飽和化共役ジエン系単量体単位 (d) 35~69.95 重量%を含有し、単量体単位 (c) と単量体単位 (d) の合計含有割合が20~70 重量%、単量体単位 (c) と単量体単位 (d) の合計含有割合に対する単量体単位 (d) 含有割合が70 重量%以上であり、示差走査熱量測定における補外ガラス転移開始温度 (Tig) と補外ガラス転移終了温度 (Teg) の温度差が10℃以下であるニトリル基含有高飽和共重合ゴムに、架橋剤を配合して架橋処理をして、耐寒性、耐油性および動特性に優れた架橋物を得る。

WO 01/27199 A1



(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

添付公開書類:

— 国際調査報告書

明 細 書

ゴム、架橋性ゴム組成物および架橋物

技 術 分 野

本発明は、耐寒性に優れたゴム架橋物の材料となるニトリル基含有高飽和共重合ゴム、該ゴムを含有する架橋性ゴム組成物および該ゴム組成物を架橋してなる架橋物に関する。

背 景 技 術

近年、水素化アクリロニトリル-ブタジエン共重合ゴムによって代表されるニトリル基含有高飽和共重合ゴムが注目されている。ニトリル基含有高飽和共重合ゴムは、主鎖構造に炭素-炭素間不飽和結合の多いアクリロニトリル-ブタジエン共重合ゴムなどに比べて不飽和結合が少なく、耐熱性、耐油性、耐オゾン性などが優れている。

しかし、ニトリル基含有高飽和共重合ゴムのニトリル基含有量や炭素-炭素間結合中の不飽和結合の割合などによっては、ニトリル基含有共重合ゴムに比べて耐寒性が劣る場合があった。

一般的に、アクリロニトリル-ブタジエン共重合ゴムにおいては、ニトリル基含量を低減させることにより、耐寒性を改良することができる。しかし、ニトリル基含有高飽和共重合ゴムにおいては、ニトリル基含量を低減させても、必ずしも耐寒性が改良されるとは限らない。

ニトリル基含有高飽和共重合ゴム架橋物の耐寒性を向上させるため、 α 、 β -エチレン性不飽和ニトリル系単量体単位 (a)、 α 、 β -エチレン性不飽和カルボン酸エステル系単量体単位 (b)、共役ジエン系単量体単位 (c) および飽和化共役ジエン系単量体単位 (d) の4種の単量体単位を含有するニトリル基含有高飽和共重合ゴムを用いる方法（特開昭63-95242号公報、特開平3-109449号公報など）が提案されている。しかし、そのニトリル基含有高飽和共重合ゴムの架橋物は、必ずしも、耐寒性に対する要求に十分な効果を示さ

なかったり、高温で油分と接触すると特性に変化が起こることがあった。

発 明 の 開 示

本発明の目的は、耐寒性、耐油性および動特性に優れたゴム架橋物の材料となるニトリル基含有高飽和共重合ゴム、該ゴムを含有する架橋性ゴム組成物および該ゴム組成物を架橋してなる架橋物を提供することにある。

本発明者らは、上記目的を達成するため、鋭意検討した結果、特定の共重合組成を有し、重合時にその単量体の反応性に応じて重合反応液中の単量体濃度を制御することにより得た、示差走査熱量測定における補外ガラス転移開始温度 (T_{ig}) と補外ガラス転移終了温度 (T_{eg}) の温度差が小さなニトリル基含有高飽和共重合体ゴムの架橋物が耐寒性、耐油性および動特性に優れていることを見出し、この知見に基づいて、本発明を完成させるに至った。

かくして、本発明によれば、 α 、 β -エチレン性不飽和ニトリル系単量体単位 (a) 10～40重量%、 α 、 β -エチレン性不飽和カルボン酸エステル系単量体単位 (b) 10～60重量%、共役ジエン系単量体単位 (c) 0.01～21重量%および飽和化共役ジエン系単量体単位 (d) 14～69.99重量%を含有し、単量体単位 (c) と単量体単位 (d) の合計含有割合が20～70重量%、単量体単位 (c) と単量体単位 (d) の合計含有割合に対する単量体単位 (d) 含有割合が70重量%以上であり、示差走査熱量測定における補外ガラス転移開始温度 (T_{ig}) と補外ガラス転移終了温度 (T_{eg}) の温度差が10℃以下であるニトリル基含有高飽和共重合ゴムが提供される。

また、本発明によれば、上記ニトリル基含有高飽和共重合ゴム100重量部と硫黄架橋剤0.1～5重量部または有機過酸化物架橋剤1～16重量部とを含有してなる架橋性ゴム組成物が提供される。

さらに、本発明によれば、上記架橋性ゴム組成物を架橋してなる架橋物が提供される。

発明を実施するための最良の形態

(ニトリル基含有高飽和共重合ゴム)

本発明のニトリル基含有高飽和共重合ゴムは、 α 、 β -エチレン性不飽和ニトリル系単量体単位 (a) 10~40重量%、 α 、 β -エチレン性不飽和カルボン酸エステル系単量体単位 (b) 10~60重量%、共役ジエン系単量体単位 (c) 0.01~21重量%、飽和化共役ジエン系単量体単位 (d) 14~69.99重量%を含有し、単量体単位 (c) と単量体単位 (d) の合計含有割合が20~70重量%、単量体単位 (c) と単量体単位 (d) の合計含有割合に対する単量体単位 (d) 含有割合が70重量%以上であり、示差走査熱量測定における補外ガラス転移開始温度 (T_{ig}) と補外ガラス転移終了温度 (T_{eg}) の温度差が10℃以下のゴムである。

α 、 β -エチレン性不飽和ニトリル系単量体単位 (a) となる α 、 β -エチレン性不飽和ニトリル系単量体 (1) としては、アクリロニトリル； α -クロロアクリロニトリル、 α -ブromoアクリロニトリルなどの α -ハロゲノアクリロニトリル；メタクリロニトリル、エタクリロニトリルなどの α -アルキルアクリロニトリル；などが挙げられ、アクリロニトリルが好ましい。 α 、 β -エチレン性不飽和ニトリル系単量体 (1) は複数種を併用してもよい。

ニトリル基含有高飽和共重合ゴム中の α 、 β -エチレン性不飽和ニトリル単量体単位 (a) の含有割合は、10~40重量%、好ましくは12~35重量%、より好ましくは15~30重量%である。 α 、 β -エチレン性不飽和ニトリル単量体単位 (a) の含有割合が少なすぎると耐油性が悪くなり、多すぎると耐寒性が悪くなる。

α 、 β -エチレン性不飽和カルボン酸エステル系単量体単位 (b) となる α 、 β -エチレン性不飽和カルボン酸エステル系単量体 (2) としては、メチルアクリレート、エチルアクリレート、n-ドデシルアクリレート、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、ブチルアクリレートなどの炭素数1~18のアルキル基を有するアクリレートまたはメタクリレート；メトキシメチルアクリレート、メトキシエチルメタクリレートなどの炭素数2~18のアルコキシアルキル基を有するアクリレートまたはメタクリレート； α -シアノエチルアクリレート、 β -シアノエチルアクリレート、シアノブチルメタクリレートなどの炭素数2~18のシアノアルキル基を有するアクリレートまたはメタクリレート；2-ヒド

ロキシエチルアクリレート、ヒドロキシプロピルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレートなどの炭素数1～18のヒドロキシアルキル基を有するアクリレートまたはメタクリレート；ジメチルアミノメチルアクリレート、ジエチルアミノエチルアクリレート、ジメチルアミノメチルメタクリレートなどの炭素数1～18のアルキル基を有するアミノアルキル基を有するアクリレートまたはメタクリレート；トリフルオロエチルアクリレート、テトラフルオロプロピルメタクリレートなどの炭素数1～18のフルオロアルキル基を有するアクリレートまたはメタクリレート；フルオロベンジルアクリレート、フルオロベンジルメタクリレートなどのフッ素置換ベンジルアクリレートまたはフッ素置換ベンジルメタクリレート；マレイン酸モノエチル、マレイン酸ジメチル、フマル酸ジメチル、イタコン酸ジメチル、イタコン酸n-ブチル、イタコン酸ジエチルなどの炭素数1～18のアルキル基を有する不飽和ジカルボン酸モノアルキルエステルまたは不飽和ジカルボン酸ジアルキルエステル；などが挙げられ、アルキル基を有するアクリレートまたはメタクリレートが好ましく、ブチルアクリレートがより好ましい。α、β-エチレン性不飽和カルボン酸エステル系単量体(2)は、複数種を併用してもよい。

ニトリル基含有高飽和共重合ゴム中のα、β-エチレン性不飽和カルボン酸エステル系単量体単位(b)の含有割合のは、10～60重量%、好ましくは15～55重量%、より好ましくは20～50重量%である。ニトリル基含有高飽和共重合ゴム中の不飽和カルボン酸エステル系単量体単位(b)の含有割合が少なすぎると耐寒性が悪くなり、多すぎると耐油性および動特性が悪くなる。

共役ジエン系単量体単位(c)となる共役ジエン系単量体(3)としては、1,3-ブタジエン、イソプレン、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン、1,3-ペンタジエンなどが挙げられ、1,3-ブタジエンが好ましい。共役ジエン系単量体(3)は、複数種を併用してもよい。

ニトリル基含有高飽和共重合ゴム中の共役ジエン系単量体単位(c)の含有割合は、0.01～21重量%、好ましくは0.05～16.25重量%、より好ましくは0.1～12重量%である。ゴム中の共役ジエン系単量体単位(c)の含有割合が大きすぎると耐熱性が悪くなり、逆に小さすぎると架橋しにくくなり、

架橋物が得られても、強度が弱くなる。

飽和化共役ジエン系単量体単位 (d) は、共役ジエン系単量体単位 (c) の炭素-炭素間二重結合が水素添加により飽和化された構造を有するものである。

ニトリル基含有高飽和共重合ゴム中の飽和化共役ジエン系単量体単位 (d) 含有割合は、14～69.99重量%、好ましくは18.75～64.95重量%、より好ましくは28～59.9重量%である。飽和化共役ジエン系単量体単位 (d) の含有割合が少なすぎると、耐熱性が悪くなり、多すぎると、動特性および圧縮永久ひずみ性が悪くなる。

本発明のニトリル基含有高飽和共重合ゴム中の単量体単位 (c) と単量体単位 (d) の合計含有割合は、20～70重量%、好ましくは25～65重量%、より好ましくは35～60重量%である。合計含有割合が少なすぎると動特性が悪く、多すぎると耐寒性および耐油性が悪くなる。

本発明のニトリル基含有高飽和共重合ゴム中の単量体単位 (c) と単量体単位 (d) の合計含有割合に対する単量体単位 (d) の割合は、70重量%以上、好ましくは75重量%以上、より好ましくは80重量%以上である。この割合が小さすぎると耐熱性、耐油性および耐オゾン性が劣る。

本発明のニトリル基含有高飽和共重合ゴムの数平均分子量は、好ましくは1万～200万、より好ましくは3万～150万、特に好ましくは5万～100万である。数平均分子量が小さすぎると、ゴムの粘度が下がりすぎ、引張強さなど機械的強度に劣る場合があり、大きすぎると、ゴムの粘度が上がりすぎ、加工性が悪くなる場合がある。

本発明のニトリル基含有高飽和共重合ゴムは、JIS K7121「プラスチックの転移温度測定方法」に規定された、示差走査熱量測定における補外ガラス転移開始温度 (T_{ig}) と補外ガラス転移終了温度 (T_{eg}) の温度差 (ΔT) が10℃以下、好ましくは9℃以下、より好ましくは8.5℃以下のものである。この温度差 (ΔT) が大きすぎると、本発明のゴム架橋物の動特性が劣る。

本発明のニトリル基含有高飽和共重合ゴム中の単量体単位 (a)、単量体単位 (b) ならびに [単量体単位 (c) および単量体単位 (d)] の組成分幅は、好ましくは20重量%以下、より好ましくは15重量%以下、特に好ましくは1

0重量%以下である。組成分布幅が大きすぎると、補外ガラス転移開始温度 (T_{ig}) と補外ガラス転移終了温度 (T_{eg}) の温度差 (ΔT) が大きくなりすぎる場合がある。

各単量体の組成分布幅は、[全重合体中の該単量体含有割合] に対する [重合体の微小区間における該単量体含有割合の最大値と最小値の差] の比率である。すなわち、重合体の分子を数平均分子量を基準として末端から幅 1～5 重量%毎、好ましくは 2～4 重量%毎に等分した区間毎に各単量体含有割合を求め、その最大値と最小値の差を、全重合体中のその単量体含有割合で割った値である。この値を求めるには、例えば、重合時に、重合転換率が一定量上昇するごとに、消費された各単量体の量を測定し、その結果から求めればよい。

なお、ニトリル基含有高飽和共重合ゴム中の単量体単位 (a)、単量体単位 (b)、単量体単位 (c) および単量体単位 (d) の各含有割合は、セミマイクロケルダール法による窒素含有量測定、赤外吸収スペクトル分析やヨウ素価測定による不飽和結合量の測定、赤外吸収スペクトル分析、 $^1\text{H-NMR}$ 、 $^{13}\text{C-NMR}$ 、熱分解ガスクロマトグラフィなどによる部分構造の同定、量比の測定などの複数の測定法を組み合わせることにより、各単量体単位の含有割合を求めることができる。一般的には、 $^1\text{H-NMR}$ による部分構造の同定、量比の測定が最も信頼性の高いが、 $^1\text{H-NMR}$ のチャートでは複数のピークが重なるなどの原因で解析できない場合があり、他の方法と併用して解析することが望ましい。

本発明のニトリル基含有高飽和共重合ゴムの製造は、好ましくは、 α 、 β -エチレン性不飽和ニトリル系単量体 (1)、 α 、 β -エチレン性不飽和カルボン酸エステル系単量体 (2) および共役ジエン系単量体 (3) を共重合し、得られた共重合ゴム中の共役ジエン系単位を選択的に水素添加する。共重合においては、各単量体の濃度を中途添加によって制御することにより、単量体単位 (a)、単量体単位 (b) および単量体単位 (c) の組成分布幅を小さくする。例えば、重合体の目標分子量を決定しておき、目標分子量に対して、重合開始から目標分子量に対する重合転換率の幅 1～5 重量%毎、好ましくは 2～4 重量%毎にその間に重合する微小区間の各単量体含有割合を制御して重合する。制御の方法は、各単量体の中途添加によって、重合反応液中の各単量体の濃度を変えることによる。

重合の度に微小区間の各単量体含有量を測定する必要はなく、予備実験により、各単量体の濃度をどのように制御するればよいかを決め、それに従って重合すればよい。予備実験の大半は、コンピュータのシミュレーションで置き換えることが可能であり、その結果を実験において確認すればよい。

重合体の水素添加は、単量体単位 (c) と単量体単位 (d) の合計含有割合に対する単量体単位 (d) 含有割合が 70 重量%以上、好ましくは 75 重量%以上、より好ましくは 80 重量%以上になるまで行う。なお、水素添加前の重合体には、通常、単量体単位 (d) は含まれず、水素添加前の重合体中の単量体単位 (c) の組成分布幅が、水素添加後の重合体中の [単量体単位 (c) および単量体単位 (d)] の組成分布幅と実質的に同じになる。

その他の条件、例えば、重合溶媒、重合反応液の濃度、重合開始剤の種類と量、重合温度、重合停止時の重合転化率など重合反応条件や、水素添加触媒の種類と量、水素添加温度などの水素添加反応条件などは、ニトリル基含有共重合ゴムを重合し、水素添加して、ニトリル基含有高飽和共重合ゴムを製造する公知の方法に準じて決めればよい。

(架橋性ゴム組成物)

本発明の架橋性ゴム組成物は、上記ニトリル基含有高飽和共重合ゴムおよび架橋剤を必須成分とし、必要に応じて、その他の配合剤を含有してなるものである。

本発明で使用される架橋剤は、本発明のニトリル基含有高飽和共重合ゴムを架橋できる限り、特に限定されないが、硫黄架橋剤または有機化過酸化物架橋剤が好ましい。

硫黄架橋剤としては、粉末硫黄、沈降硫黄などの硫黄；4，4'-ジチオモルホリンやテトラメチルチウラムジスルフィド、テトラエチルチウラムジスルフィド、高分子多硫化物など有機硫黄化合物；などが挙げられる。ニトリル基含有高飽和共重合ゴム 100 重量部に対する硫黄架橋剤の使用量は、0.1～5 重量部、好ましくは 0.2～4.5 重量部、より好ましくは 0.3～4 重量部である。硫黄架橋剤の使用量が少なすぎると、架橋密度が低下し、圧縮永久ひずみが大きくなり、多すぎると、耐屈曲疲労性が不十分となったり、動的発熱量が高くなる場合がある。

硫黄架橋剤を用いる場合は、架橋助剤として、亜鉛華、グアニジン系架橋促進剤、チアゾール系架橋促進剤、チウラム系架橋促進剤、ジチオカルバミン酸塩系架橋促進剤などを併用することが好ましい。

有機過酸化物架橋剤としては、ゴム工業分野で架橋剤として使用されているものが好ましく、例えば、ジアルキルパーオキサイド類、ジアシルパーオキサイド類、パーオキシエステル類などが挙げられ、好ましくはジアルキルパーオキサイド類である。ジアルキルパーオキサイド類としては、ジクミルパーオキサイド、ジ-*t*-ブチルパーオキサイド、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(*t*-ブチルパーオキシ)-3-ヘキシン、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(*t*-ブチルパーオキシ)ヘキサン、1, 3-ビス(*t*-ブチルパーオキシイソプロピル)ベンゼンなどが挙げられる。ジアシルパーオキサイド類として、ベンゾイルパーオキサイド、イソブチルパーオキサイドなどが挙げられる。パーオキシエステル類としては、2, 5-ジメチル-2, 5-ビス(ベンゾイルパーオキシ)ヘキサン、*t*-ブチルパーオキシイソプロピルカーボネートなどなどが挙げられる。ニトリル基含有高飽和共重合ゴム100重量部当たりの有機過酸化物架橋剤の使用量は、1~16重量部、好ましくは1~14重量部、より好ましくは1~12重量部である。有機過酸化物架橋剤の使用量が少なすぎると、架橋密度が低下し、圧縮永久ひずみが大きくなる。有機過酸化物架橋剤の使用量が多すぎると、架橋物のゴム弾性が不十分となる場合がある。

有機過酸化物架橋剤を併用する場合は、架橋助剤としては、トリアリルシアヌレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、N, N'-*m*-フェニレンビスマレイミドなどを併用することが好ましい。架橋助剤は、単独で使用しても、複数種を併用してもよく、クレー、炭酸カルシウム、シリカなどに分散させ、ゴム組成物の加工性を改良したものを使用してもよい。

架橋助剤の使用量は特に限定されず、架橋物の用途、要求性能、架橋剤の種類、架橋助剤の種類などに応じて決めればよい。

本発明の架橋性ゴム組成物には、ニトリル基含有高飽和共重合ゴムおよび架橋剤、必要に応じて用いる上記の架橋助剤、架橋促進剤以外に、ゴム分野において通常使用される配合剤、例えば、カーボンブラックやシリカなどの補強性充填材、

炭酸カルシウムやクレイなどの非補強性充填材、加工助剤、可塑剤、酸化防止剤、オゾン劣化防止剤、着色剤などを配合することができる。これらの配合剤の配合量は、本発明の目的や効果を阻害しない範囲であれば特に限定されず、配合目的に応じた量を配合することができる。

本発明のニトリル基含有高飽和共重合ゴム以外のゴムを配合してもよい。本発明のニトリル基含有高飽和共重合ゴム以外のゴムは、特に限定されない。しかし、一般的なアクリロニトリル-ブタジエン共重合ゴムのように、不飽和度の高いニトリル基含有共重合ゴムを配合する場合は、ニトリル基含有高飽和共重合ゴム100重量部当たり配合量は、30重量部以下、好ましくは20重量部以下、より好ましくは10重量部以下である。不飽和度のニトリル基含有共重合ゴムの配合量が多すぎると、耐空気加熱老化性、耐屈曲疲労性、伸びなどに優れ、圧縮永久ひずみが小さいという本発明の架橋物の優れた特性が発揮されない。また、本発明のニトリル基含有高飽和共重合ゴム以外のゴムを配合する場合は、それらのゴムを架橋できる架橋剤を必要量加えてもよい。

本発明のゴム組成物の調製方法は特に限定されず、他のゴム組成物と同様に一般的なゴム組成物の調製方法で調製すればよく、密閉式混合機やオープンロールなどを用いて混練すればよい。架橋系を含有する架橋性ゴム組成物とする場合は、架橋系の配合以降、混練中に架橋しないように、架橋開始温度以下になるように温度調整をするのも一般的な架橋性ゴム組成物の調製方法と同様であり、通常は、架橋系を含有しないゴム組成物を調製した後、架橋系に応じた架橋開始温度以下で架橋系を配合し、混合する。

(架橋物)

本発明の架橋物は、前述の本発明のゴム組成物を架橋したものである。ゴム組成物を架橋する方法は、特に限定されない。必要に応じて、架橋系を配合して架橋性ゴム組成物とし、加熱して架橋する。

架橋時の温度は、好ましくは100～200℃、より好ましくは130～200℃、特に好ましくは140～200℃である。温度が低すぎると架橋時間が長時間必要となったり、架橋密度が低くなる場合がある。温度が高すぎると成形不良になる場合がある。

また、架橋時間は、架橋方法、架橋温度、形状などにより異なるが、1分以上、5時間以下の範囲が架橋密度と生産効率の面から好ましい。

架橋するための加熱方法としては、プレス加熱、蒸気加熱、オープン加熱、熱風加熱などのゴムの架橋に用いられる方法から適宜選択すればよい。

以下に、比較例、実施例を挙げて、本発明を具体的に説明する。なお、各物性などは、下記の方法によって測定した。部または%で表される量は、特に記載のない限りは、重量基準である。

(1) 常態特性

調製した架橋性ゴム組成物を160℃で20分間、プレス圧10MPaで架橋を行い、ギヤー式オープンにて150℃で2時間二次架橋を行って、厚さ2mmのシートを得た。このシートを3号形ダンベルを用いて打ち抜いて、試験片を作製した。これらの試験片を用いて、日本工業規格JIS K6251に従い、架橋物の引張強さ、100%引張応力および伸びを測定し、JIS K6253に従い、デュロメータ硬さ試験機タイプA形を用いて架橋物の硬さを測定した。

(2) 熱老化物性

JIS K6257に従い、空気加熱老化試験（ノーマルオープン法）を行った。試験片を135℃に168時間保持した後、(1)常態物性と同様に測定し、常態物性からの変化率、または変化量を示した。

(3) オイル浸せき物性

JIS K6258に従い、135℃の試験用潤滑油No. 3油に試験片を168時間浸せきした後、(1)常態物性と同様に測定し、さらに、浸せき後の体積を測定し、常態物性または浸せき前の体積からの変化を%で表した。

(4) 耐寒物性

JIS K6261に従い、ゲーマンねじり試験により評価し、ねじれ角が低温時（23℃）ねじれ角の10倍になる時の温度（T10）を示した。さらに、JIS K6261に従い、TR試験により評価し、TR10を示した。

(5) 耐圧縮永久ひずみ性

内径30mm、リング径3mmの金型を用い、架橋性ゴム組成物を160℃で20分間、プレス圧10MPaで加硫した後、150℃で2時間二次架橋を行

って、試験片を得た。圧縮永久ひずみは、JIS K6262に従い、これらの試験片を用いて、25%圧縮状態で150℃にて72時間保持した後、測定した。

(6) 動特性など

直径17.8±0.1mm、高さ25±0.15mmの円柱状の試験片を、160℃、20分間の架橋および150℃で2時間の二次架橋で得、ASTM D623-78で規定されるフレクソメーター試験で動特性などを評価した。試験は、グッドリッチフレクソメーターを用いて、試験温度100℃、初期荷重25ポンド(11.34kg)、動的変位4.45mmの条件で25分間動的変位を加えて行い、ISC(初期静的ひずみ)、IDC(初期動的ひずみ)、FDC(最終動的ひずみ)、HBU(発熱量:測定された試験片の温度と雰囲気温度100℃との差を発熱温度とした)およびPS(永久ひずみ)を測定した。

(7) 数平均分子量、分子量分布

ゲルパーミエーションにより、テトラヒドロフランを溶媒として、標準ポリスチレンを基準として、数平均分子量(Mn)および重量平均分子量(Mw)を測定し、数平均分子量(Mn)および分子量分布(Mw/Mn)を示した。

(8) ガラス転移温度

JIS K7121に従い、熱流束示差走査熱量測定を行い、補外ガラス転移開始温度(T_{ig})および補外ガラス転移終了温度(T_{eg})を測定した。ただし、加熱速度を測定精度を高めるため、毎分20℃から毎分10℃に変更して測定した。

実施例1

反応器に、乳化剤としてオレイン酸カリウム2部、安定剤としてリン酸カリウム0.1部、水150部を仕込み、さらにアクリロニトリル20部、ブチルアクリレート15部、1,3-ブタジエン35部および分子量調整剤としてt-ブタキシメルカプタン0.45部を加えて、活性剤として硫酸第一鉄0.015部および重合開始剤としてパラメンタンハイドロパーオキシド0.05部の存在下に、10℃で乳化重合を開始した。重合転化率が60%になった時点で、アクリロニトリル10部、ブチルアクリレート10部、1,3-ブタジエン10部を添加し、重合転化率が85%になった時点で、単量体100部あたり0.2部のヒ

ドロキシルアミン硫酸塩を添加して重合を停止させた。なお、重合中、重合転化率が3%増加するごとに重合反応液の極く少量を採取し、重合体の微小部分の各単量体の含有割合を求めた。重合停止に続いて、加温し、減圧下、70℃で、水蒸気蒸留により、未反応単量体を回収した後、老化防止剤としてアルキル化フェノールを2部添加し、共重合体ラテックスを得た。

この共重合体ラテックスを、凝固剤として塩化カルシウム3部を溶解した凝固水3000部を50℃に保持し、その中に上記共重合体ラテックスを滴下し、共重合ゴムを凝固させてクラムとし、水洗後、50℃、減圧下で乾燥した。

次いで、得られたニトリル基含有共重合ゴムを、メチルイソブチルケトンに溶解し、パラジウム/シリカ触媒を用いて耐圧容器中で水素添加反応を行い、ニトリル基含有高飽和共重合ゴムを調整した。

ニトリル基含有共重合ゴムの各単量体単位的全重合体中の含有割合、微小部分の含有割合の最大値と最小値、組成分布幅、架橋物の物性などを表1および表3に示す。

ニトリル基含有高飽和共重合ゴムの単量体単位含有割合は、¹H-NMR、ヨウ素価測定、セミマイクロケルダール法による窒素含有量測定に基づいて求めた値であるが、重合において用いられた単量体の量と残存した単量体の量との差に矛盾しないことを確認した。

なお、ニトリル基含有高飽和共重合ゴムの架橋物の物性は、ニトリル基含有高飽和共重合ゴム100部に、亜鉛華1号5部、ステアリン酸1部、硫黄0.5部、FEFカーボンブラック（旭カーボン社製、旭#60）55部、テトラメチルチウラムダイサルファイド2部、2-メルカプトベンゾチアゾール0.5部を配合し、混練して、架橋性ゴム組成物を得、これを架橋して試験片として、物性を測定した。

実施例2～5、比較例1～9

単量体の仕込み量、中途添加量などを表1または表2記載の値に変える以外は、実施例1と同様に処理し、物性などを測定した。その結果を表1、表2、表3および表4に示す。なお、比較例1～9では、単量体の中途添加は行っていない。また、表中の「*」で示した部分は、測定していない。

表 1

	実施例					比較例	
	1	2	3	4	5	1	2
重合に用いる単量体量 (重量部)							
アクリロニトリル 仕込量	19	19	9	9	9	29	29
中途添加量	10	10	10	10	10	0	0
ブチルアクリレート仕込量	18	28	28	13	43	28	38
中途添加量	10	10	10	10	10	0	0
1, 3-ブタジエン仕込量	33	23	33	48	18	43	33
中途添加量	10	10	10	10	10	0	0
ニトリル基含有高飽和共重合ゴム構成単位含有割合 (重量%)							
アクリロニトリル単位(a)							
含有割合	30	30	20	20	20	30	30
微小部分含有割合最大値	30.7	30.9	21.7	20.4	20.7	36.5	33.8
微小部分含有割合最小値	28.3	28.2	20.3	18.6	19.3	27.5	24.2
組成分布幅	8	9	7	9	7	30	32
ブチルアクリレート単位(b)							
含有割合	25	35	35	20	50	25	35
微小部分含有割合最大値	25.5	37.6	36.1	21.9	51.8	27.3	43.0
微小部分含有割合最小値	23.5	34.4	32.9	20.1	48.3	20.8	31.1
組成分布幅	8	9	9	9	7	26	34
1, 3-ブタジエン単位(c)							
含有割合	5	5	5	5	5	5	5
ブタジエン飽和単位(d)							
含有割合	40	30	40	55	25	40	30
単位(c)+単位(d)							
含有割合	45	35	45	60	30	45	35
微小部分含有割合最大値	47.6	35.6	46.1	61.3	31.0	49.4	38.0
微小部分含有割合最小値	44.4	33.5	42.9	57.7	28.9	38.6	30.0
単位分布幅	7	6	7	6	7	24	23
単位(d)/(単位(c)+単位(d))	88.9	85.7	88.9	91.7	83.3	88.9	85.7
T _{ig} (°C)	-39.1	-39.2	-41.3	-40.9	-38.2	-39.4	-39.7
T _{eg} (°C)	-31.3	-31.1	-33.3	-33.1	-30.1	-26.7	-26.7
ΔT (°C)	7.8	8.1	8.0	7.8	8.1	12.7	13.0
数平均分子量 × 10 ⁻³	90	88	92	90	91	91	93
分子量分布(M _w /M _n)	5.9	6.2	6.1	6.3	6.1	9.9	10.5

表 2

	比較例						
	3	4	5	6	7	8	9
重合に用いる単量体量 (重量部)							
アクリロニトリル 仕込量	19	19	19	4	44	19	35
中途添加量	0	0	0	0	0	0	0
ブチルアクリレート仕込量	38	23	53	38	38	8	0
中途添加量	0	0	0	0	0	0	0
1, 3-ブタジエン仕込量	43	58	28	58	18	73	65
中途添加量	0	0	0	0	0	0	0
ニトリル基含有高飽和共重合ゴム構成単位含有割合 (重量%)							
アクリロニトリル単位(a)							
含有割合	20	20	20	5	45	20	35
微小部分含有割合最大値	24.8	20.7	21.7	5.1	54.9	22.7	40.6
微小部分含有割合最小値	19.2	15.3	16.3	4.6	39.1	17.3	29.4
組成分布幅	28	27	27	22	35	27	32
ブチルアクリレート単位(b)							
含有割合	35	20	50	35	35	5	0
微小部分含有割合最大値	39.4	24.3	55.0	42.8	39.6	5.6	—
微小部分含有割合最小値	28.6	19.7	43.0	31.2	28.4	4.5	—
組成分布幅	31	23	24	33	32	22	—
1, 3-ブタジエン単位(c)							
含有割合	5	5	5	5	5	5	5
ブタジエン飽和単位(d)							
含有割合	40	55	25	55	15	70	60
単位(c) + 単位(d)							
含有割合	45	60	30	60	20	75	65
微小部分含有割合最大値	49.2	63.8	35.9	64.0	21.5	78.1	70.6
微小部分含有割合最小値	38.8	48.2	28.1	48.2	16.5	57.9	59.4
単位分布幅	23	26	26	23	25	27	17
単位(d)/(単位(c)+単位(d))	88.9	91.7	83.3	91.7	75	93.3	92.3
T i g (°C)	-41.9	-42.3	-38.4	-45.8	-35.5	-43.6	-31.9
T e g (°C)	-29.0	-29.8	-25.6	-32.7	-22.7	-30.4	-19.2
ΔT (°C)	12.9	12.5	12.8	13.1	12.8	13.2	12.7
数平均分子量 × 10 ⁻³	89	90	93	90	94	92	90
分子量分布(Mw/Mn)	10.3	9.8	10.5	10.5	10.0	10.7	9.8

表 3

	実施例					比較例	
	1	2	3	4	5	1	2
常態物性							
引張強さ (MPa)	21.9	18.8	20.3	21.3	17.9	21.0	17.7
伸び (%)	420	410	450	440	480	400	400
100%引張応力 (MPa)	5.2	5.5	4.0	4.2	4.2	5.1	5.3
硬さ	69	69	68	68	67	69	68
135℃、168時間の熱負荷後の変化							
引張強さ変化率 (%)	2	3	2	3	3	5	5
伸び変化率 (%)	-34	-33	-35	-37	-41	-37	-35
100%引張応力変化率 (%)	105	110	108	107	111	101	103
硬さ変化量	10	10	11	10	11	9	9
油中、135℃、168時間の熱負荷後の変化							
体積変化率 (%)	15	13	34	39	28	19	15
引張強さ変化率 (%)	-17	-14	-38	-41	-35	-17	-13
伸び変化率 (%)	25	28	5	7	6	22	24
100%引張応力変化率 (%)	-49	-47	-62	-70	-66	-52	-49
硬さ変化量	-16	-13	-28	-29	-26	-17	-13
耐寒物性							
T10 (°C)	-37	-37	-39	-39	-36	-35	-35
TR10 (°C)	-37	-37	-39	-40	-36	-35	-35
圧縮永久ひずみ (%)	64	63	64	66	63	66	66
動特性など							
初期静的ひずみ (%)	19.3	19.7	19.7	20.5	21.0	20.8	21.1
初期動的ひずみ (%)	10.4	10.8	10.6	11.4	11.6	12.0	12.3
最終動的ひずみ (%)	10.1	10.0	10.9	11.3	11.6	11.7	11.9
発熱量 (°C)	17	18	17	20	20	22	22
永久ひずみ (%)	2.96	3.12	3.05	3.36	3.24	3.78	3.93
油中、135℃、168時間の熱負荷後の変化							
初期静的ひずみ変化量 (%)	4.7	5.1	4.8	6.2	6.5	10.9	12.0
初期動的ひずみ変化量 (%)	2.6	2.5	2.7	4.5	4.6	6.0	6.3
最終動的ひずみ変化量 (%)	2.3	2.4	2.7	4.3	4.4	5.7	6.1
発熱量変化量 (°C)	3	4	3	6	7	9	9
永久ひずみ変化量 (%)	1.01	1.06	1.03	1.53	1.58	1.90	1.96

表 4

	比較例						
	3	4	5	6	7	8	9
常態物性							
引張強さ (MPa)	19.0	20.9	17.2	19.5	16.1	22.3	24.4
伸び (%)	440	430	480	450	470	410	440
100%引張応力 (MPa)	3.9	4.0	4.1	2.8	6.1	4.2	4.3
硬さ	67	68	66	68	69	69	72
135℃、168時間の熱負荷後の変化							
引張強さ変化率 (%)	5	6	6	4	3	7	2
伸び変化率 (%)	-38	-37	-43	-40	-37	-36	-39
100%引張応力変化率 (%)	103	101	106	108	102	98	129
硬さ変化量	9	9	10	10	9	9	8
油中、135℃、168時間の熱負荷後の変化							
体積変化率 (%)	38	43	32	62	4	53	9
引張強さ変化率 (%)	-39	-43	-37	-59	-2	-48	-4
伸び変化率 (%)	2	3	2	5	23	3	39
100%引張応力変化率 (%)	-69	-72	-65	-89	-38	-76	-44
硬さ変化量	-26	-28	-25	-35	-8	-30	-7
耐寒物性							
T10 (℃)	-37	-38	-34	-41	-31	-39	-28
TR10 (℃)	-38	-39	-35	-41	-31	-39	-28
圧縮永久ひずみ (%)	66	68	65	69	66	68	64
動特性など							
初期静的ひずみ (%)	21.4	21.1	22.2	22.4	20.7	20.8	15.4
初期動的ひずみ (%)	12.6	12.4	12.9	13.2	12.1	12.1	6.89
最終動的ひずみ (%)	12.2	12.0	12.5	13.0	11.8	11.8	6.53
発熱量 (℃)	22	22	22	23	22	22	24
永久ひずみ (%)	3.83	3.93	3.72	4.13	3.91	4.10	2.60
油中、135℃、168時間の熱負荷後の変化							
初期静的ひずみ変化量 (%)	11.6	11.8	12.5	*	*	*	*
初期動的ひずみ変化量 (%)	6.1	7.2	6.8	*	*	*	*
最終動的ひずみ変化量 (%)	5.8	6.7	6.6	*	*	*	*
発熱量変化量 (℃)	9	10	9	*	*	*	*
永久ひずみ変化量 (%)	1.95	2.01	1.93	*	*	*	*

比較例1～5のように、組成分布幅が大きく、補外ガラス転移開始温度 (T_i)

g)と補外ガラス転移終了温度(T_{eg})の温度差が 10°C を超えているニトリル基含有高飽和共重合ゴムの架橋物は、特に高温で油分と接触した場合の動特性などの変化が大きく、用途が限定される。

比較例6～9のように、さらに単量体単位含有割合が本発明の規定する範囲をはずれたニトリル基含有高飽和共重合ゴムの架橋物は、耐寒性と耐油性のバランスに劣る。

それに対し、実施例1～5の本発明のニトリル基含有高飽和共重合ゴムの架橋物は、耐寒性、耐油性、動特性などに優れている。

産業上の利用分野

本発明のニトリル基含有高飽和共重合ゴムの架橋物は、耐熱性、耐寒性、耐油性、動特性などに優れており、防振ゴム、ホース、窓枠、ベルト、ダイヤフラム、靴底、自動車部品などのゴム製品などに用いることができる。

請 求 の 範 囲

1. α , β -エチレン性不飽和ニトリル系単量体単位 (a) 10~40重量%、 α , β -エチレン性不飽和カルボン酸エステル系単量体単位 (b) 10~60重量%、共役ジエン系単量体単位 (c) 0.01~21重量%および飽和化共役ジエン系単量体単位 (d) 14~69.99重量%を含有し、単量体単位 (c) と単量体単位 (d) の合計含有割合が20~70重量%、単量体単位 (c) と単量体単位 (d) の合計含有割合に対する単量体単位 (d) 含有割合が70重量%以上であり、示差走査熱量測定における補外ガラス転移開始温度 (T_{ig}) と補外ガラス転移終了温度 (T_{eg}) の温度差が10℃以下であるニトリル基含有高飽和共重合ゴム。
2. 単量体単位 (a) 15~30重量%、単量体単位 (b) 20~50重量%、単量体単位 (c) 0.1~12重量%および単量体単位 (d) 28~59.9重量%を含有し、単量体単位 (c) と単量体単位 (d) の合計含有割合が35~60重量%、単量体単位 (c) と単量体単位 (d) の合計含有割合に対する単量体単位 (d) 含有割合が80重量%以上である請求の範囲第1項記載のニトリル基含有高飽和共重合ゴム。
3. 示差走査熱量測定における補外ガラス転移開始温度 (T_{ig}) と補外ガラス転移終了温度 (T_{eg}) の温度差が8.5℃以下である請求の範囲第1または2項記載のニトリル基含有高飽和共重合ゴム。
4. α , β -エチレン性不飽和ニトリル系単量体、 α , β -エチレン性不飽和カルボン酸エステル系単量体および共役ジエン系単量体を共重合し、得られた共重合ゴム中の共役ジエン系単位を選択的に水素添加してニトリル基含有高飽和共重合ゴムを製造した請求の範囲第1~3項のいずれかに記載のニトリル基含有高飽和共重合ゴム。
5. α , β -エチレン性不飽和ニトリル系単量体、 α , β -エチレン性不飽和カルボン酸エステル系単量体および共役ジエン系単量体の共重合において、各単量体の濃度を中途添加によって制御し、[単量体単位 (c) および単量体単位 (d)] に対する単量体 (d) の割合が70重量%以上になるまで水素添加し、単量体単位 (a)、単量体単位 (b) ならびにの各組成分布幅が20重量%以下である請

求の範囲第4項記載のニトリル基含有高飽和共重合ゴム。

6. α , β -エチレン性不飽和ニトリル系単量体がアクリロニトリルである請求の範囲第1～5項のいずれかに記載のニトリル基含有高飽和共重合ゴム。

7. α , β -エチレン性不飽和カルボン酸エステル系単量体がブチルアクリレートである請求の範囲第1～6項のいずれかに記載のニトリル基含有高飽和共重合ゴム。

8. 共役ジエン系単量体が1, 3-ブタジエンである請求の範囲第1～7項のいずれかに記載のニトリル基含有高飽和共重合ゴム。

9. 請求の範囲第1～8項のいずれかに記載のニトリル基含有高飽和共重合ゴム100重量部と硫黄架橋剤0.1～5重量部または有機過酸化物架橋剤1～16重量部とを含有してなる架橋性ゴム組成物。

10. 請求の範囲第9項記載の架橋性ゴム組成物を架橋してなる架橋物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/07161

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.⁷ C08L 33/04, C08L 9/02, C08L 15/00, C08C 19/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.⁷ C08L 33/04, C08L 9/02, C08L 15/00, C08C 19/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2000
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2000	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2000

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CA ONLINE (CA & REGISTRY file)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
EA	JP, 2000-44913, A (Nippon Zeon Co., Ltd.), 15 February, 2000 (15.02.00), Claims (Family: none)	1-10
A	JP, 6-73220, A (Nippon Zeon Co., Ltd.), 15 March, 1994 (15.03.94), Claims (Family: none)	1-10
A	JP, 5-9337, A (MITSUBISHI KASEI CORP.), 19 January, 1993 (19.01.93), Claims; Par. No. [0009] (Family: none)	1-10
A	JP, 5-247266, A (Nippon Zeon Co., Ltd.), 24 September, 1993 (24.09.93), Claims & EP, 559150, A1 & US, 5369166, A	1-10

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
04 December, 2000 (04.12.00)

Date of mailing of the international search report
12 December, 2000 (12.12.00)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷, C08L 33/04, C08L 9/02, C08L 15/00, C08C 19/00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷, C08L 33/04, C08L 9/02, C08L 15/00, C08C 19/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2000年

日本国実用新案登録公報 1996-2000年

日本国登録実用新案公報 1994-2000年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CA ONLINE (CA & REGISTRY file)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
EA	JP, 2000-44913, A (日本ゼオン株式会社)、 15. 2月. 2000 (15. 02. 00)、特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-10
A	JP, 6-73220, A (日本ゼオン株式会社)、 15. 3月. 1994 (15. 03. 94)、特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-10
A	JP, 5-9337, A (三菱化成株式会社)、19. 1月. 19	1-10

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

04. 12. 00

国際調査報告の発送日

12.12.00

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

佐々木 秀次

4J

8930

電話番号 03-3581-1101 内線 3494



C (続き). 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	93(19.01.93)、特許請求の範囲、段落番号[0009] (ファミリーなし) JP, 5-247266, A(日本ゼオン株式会社)、 24.9月.1993(24.09.93)、特許請求の範囲 & EP, 559150, A1 & US, 5369166, A	1-10